

MULTILAYERRTYPE PRINT PLATE

Publication number: JP56094352

Publication date: 1981-07-30

Inventor: RICHIIYAADO BURAIAN AREN

Applicant: UNIROYAL INC

Classification:

- International: *G03F7/00; G03F7/09; G03F7/095; G03F7/11;*
G03F7/00; G03F7/09; G03F7/095; G03F7/11; (IPC1-7):
G03C1/71; G03F7/02; G03F7/10

- European: G03F7/11

Application number: JP19800184950 19801225

Priority number(s): US19790106602 19791226

Also published as:



US4264705 (A1)

GB2066495 (A)

DE3049051 (A1)

IT1168802 (B)

Report a data error here

Abstract not available for JP56094352

Abstract of corresponding document: **US4264705**

This invention relates to a multilayered printing plate consisting of (1) a photosensitive printing layer comprising an elastomeric polymer, an ethylenically unsaturated monomer and a photoinitiator, (2) an elastomeric backing layer which is partially photocured and made from a vinyl terminated prepolymer containing a photoinitiator and (3) an optional supporting layer. The multilayer structure is useful for flexographic printing.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Japan Patent Office
Patent Laying-Open Gazette

Patent Laying-Open No.	56-094352
Date of Laying-Open:	July 30, 1981
International Class(es):	G 03 F 7/02 G 03 C 1/71 G 03 F 7/10

(14 pages in all)

Title of the Invention:	MULTILAYERED ELASTOMERIC PRINTING PLATE
Patent Appln. No.	55-184950
Filing Date:	December 25, 1980
Priority Claimed:	Country: U.S.A. Filing Date: December 26, 1979 Serial No. 106,602
Inventor(s):	Richard B. Allen
Applicant(s):	Uniroyal, Inc.

(transliterated, therefore the
spelling might be incorrect)

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭56—94352

⑪ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和56年(1981)7月30日
G 03 F 7/02 7267—2H
G 03 C 1/71 6791—2H 発明の数 1
G 03 F 7/10 7267—2H 審査請求 有

(全 14 頁)

⑭ 多重層式印刷版面

① 特 願 昭55—184950
② 出 願 昭55(1980)12月25日
優先権主張 ③ 1979年12月26日 ④ 米国 (US)
⑤ 106602
⑦ 発 明 者 リチャード・ブライアン・アレ
ン
アメリカ合衆国コネチカット州

ウオーターベリイ・ブレン・ア
ベニュー194
⑧ 出 願 人 ユニロイヤル・インコーポレー
テッド
アメリカ合衆国ニューヨーク州
ニューヨーク・アベニュー・オ
ブ・ザ・アメリカス1230
⑨ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外 4 名

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

多重層式印刷版面

2. 特 許 請 求 の 範 疇

- (1) (A) 弾性ポリマー、付加重合性のエチレン^性不飽和モノマー少くとも5%、および化学線照射によつて活性化可能な光反応開始剤0.1~10重量%の混合物からなる第一の層と、(B) 化学線照射によつて活性化可能な光反応開始剤の存在下におけるビニル末端プレポリマーの一部光硬化によつて得られる反応生成物からなる第二の弾力性裏打層とを含むことを特徴とする、加工してフレキシ印刷版面を形成するに適する多重層物品。
- (2) 弾性ポリマーが、ポリブタジエン、炭化水素置換ポリブタジエン、ハロ炭化水素置換ポリブタジエン、ブタジエンとアクリロニトリルとのコポリマー、スチレンとブタジエンとアクリロニトリルとのブロックコポリマー、スチレンとイソプレンとのコポリマー、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンおよび天然ゴムからなる

群から選ばれる上記(1)に記載の多重層物品。

(3) エチレン^性不飽和モノマーが、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートまたはそれらの混合物からなる群から選ばれる上記(1)に記載の多重層物品。

(4) 化学線照射によつて活性化可能な光反応開始剤が、ベンゾフェノン、ベンゾインのC₁~C₅アルキルエーテル、ベンジル、ベンジルのC₁~C₅アルキルモノエーテルおよび2,2-ジメチル-2-フェニルアセトフェノンからなる群から選ばれる上記(1)に記載の多重層物品。

(5) 弾性ポリマーが、ポリブタジエン、炭化水素置換ポリブタジエン、ハロ炭化水素置換ポリブタ

ジエン、ブタジエンとアクリロニトリルとのコポリマー、スチレンとイソプレンとのブロックコポリマー、塩素化ポリエチレン、クロソルホン化ポリエチレンおよび天然ゴムからなる群から選ばれ；エチレン^性不飽和モノマーが5～40重量%の範囲で含まれ、かつ、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートまたはそれらの混合物からなる群から選ばれ；そして化学線照射によつて活性化可能な光反応開始剤が0.5～4重量%の量で含まれ、かつ、ベンゾフェノン、ベンゾインのC₁～C₅アルキルエーテル、ベンジル、ベンジルのC₁～C₅アルキルモノケタールおよび2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンからなる群から選ばれる上記(1)に記載の多重層物品。

(b) 一部光硬化したプレポリマーが30～90の

3

ジオールまたはその混合物との反応生成物である上記(a)に記載の多重層物品。

(c) ポリオールセグメントの平均分子量が、約500と10,000との間である上記(a)に記載の多重層物品。

(d) ジイソシアネートが、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、ピフェニレンジイソシアネート、4,4'-メチレン-ビス(フェニルイソシアネート)(MDI)、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネートおよび1,4-シクロヘキシレンジイソシアネートまたはそれらの混合物からなる群から選ばれる上記(a)に記載の多重層物品。

(e) ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートエステルが、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、

ショアーA硬度を有し、かつ、(a)少なくとも2個のヒドロキシ基を有するポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールとジイソシアネートおよびヒドロキシアルキルアクリレートエステルまたはヒドロキシアルキルメタクリレートエステルとの反応生成物からなる群から選ばれるか、または(b)ブタジエンとアクリロニトリルとのビニル末端コポリマーである上記(1)に記載の多重層物品。

(f) ポリエーテルポリオールが、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシエチレントリオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシブチレンジオール、ポリオキシブチレントリオール、末端ヒドロキシ基少なくとも2個を有する、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとのランダムまたはブロックコポリマーからなる群から選ばれる上記(a)に記載の多重層物品。

(g) ポリエステルポリオールが、脂肪族部分に4～12個の炭素原子を含む飽和二塩基酸と脂肪族

4

3-プロモ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、4-ヒドロキシ-6-ブチルアクリレートまたはメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジブチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、テトラエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、数平均分子量が約200～1,200のポリオキシエチレンジオールのモノアクリレートまたはモノメタクリレートおよび数平均分子量が約200～1,500のポリオキシブチレンジオールのモノメタクリレートからなる群から選ばれる上記(a)に記載の多重層物品。

(h) プレポリマーを、エチルヘキシルアクリレートおよびメタクリレート、エトキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、フェノキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、テトラヒド

5

6

ロキシフルフリルアクリレートおよびメタクリレート、ベンジルアクリレートおよびメタクリレート、 α -イソブチメチルアクリルアミド、 α -ビニル-2-ピロリドン、スチレンおよびメチルスチレンからなる群から選ばれる変性量の単官能価ビニル化合物とブレンドする上記(4)に記載の多重層物品。

(4) プレポリマーを、チオグリコール酸、2,2-ジメルカプトジエチルエーテル、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、ペンタエリトリールエーテル、エチレンビス(3-ペンタエリトリール)テトラチオグリコレート、エチレンビス(3-メルカプトプロピオネート)およびトリメチロールプロパントリ-3-メルカプトプロピオネートからなる群から選ばれる変性量の単官能価、二官能価および四官能価のメルカプト化合物とブレンドする上記(4)に記載の多重層物品。

(4) 一部光硬化したプレポリマーが30~90のショアーA硬度を有し、かつ、(a) 少なくとも2個のヒドロキシル基を有するポリエーテルポリオール

7

(7) ポリオールセグメントの平均分子量が約500と10,000との間である上記(4)に記載の多重層物品。

(4) ジイソシアネートが、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、 p -フェニレンジイソシアネート、 m -フェニレンジイソシアネート、 p -フェニレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネートおよび1,4-シクロヘキサレンジイソシアネートまたはこれらの混合物からなる群から選ばれる上記(4)に記載の多重層物品。

(4) ヒドロキシアールキルアクリレートまたはメタクリレートエステルが、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-プロモ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-クロロ-2-ヒド

9

またはポリエステルポリオールとジイソシアネートおよびヒドロキシアールキルアクリレートエステルまたはヒドロキシアールキルメタクリレートエステルとの反応生成物からなる群から選ばれるか、または(b) プタジエンとアクリロニトリルとのビニル末端コポリマーである上記(5)に記載の多重層物品。

(4) ポリエーテルポリオールが、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシエチレントリオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシブチレンジオール、ポリオキシブチレントリオール、少なくとも2個の末端ヒドロキシル基を有する、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとのランダムまたはブロックコポリマーからなる群から選ばれる上記(4)に記載の多重層物品。

(4) ポリエステルポリオールが、脂肪族部分に4~12個の炭素原子を有する飽和二塩基酸と脂肪族ジオールまたはその混合物との反応生成物である上記(4)に記載の多重層物品。

8

ロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、4-ヒドロキシ- α -ブチルアクリレートまたはメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジブチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、テトラエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、数平均分子量が約200~1,200のポリオキシエチレンジオールのモノアクリレートまたはモノメタクリレートおよび数平均分子量が約200~1,500のポリオキシブチレンジオールのモノメタクリレートからなる群から選ばれる上記(4)に記載の多重層物品。

(4) プレポリマーを、エチルヘキシルアクリレートおよびメタクリレート、エトキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、フェノキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、テトラヒドロキシフルフリルアクリレートおよびメタクリレート、ベンジルアクリレートおよびメタクリレ

ト、ロ-イソブチメチルアクリルアミド、ロ-ビニル-2-ピロリドン、スチレンおよび-メチルスチレンからなる群から選ばれる変性量の単官能価ビニル化合物とブレンドする上記(4)に記載の多重層物品。

(4) プレポリマーを、チオグリコール酸、2,2-ジメルカプトジエチルエーテル、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、ペンタエリトリールエーテル、エチレンビス(3-ペンタエリトリール)テトラチオグリコレート、エチレンビス(3-メルカプトプロピオネート)およびトリメチロールプロパントリ-3-メルカプトプロピオネートからなる群から選ばれる変性量の単官能価、二官能価および四官能価のメルカプト化合物とブレンドする上記(4)に記載の多重層物品。

(4) 可撓性の支持体物質からなる第三の層を含む上記(4)に記載の多重層物品。

(4) 第一の層がブタジエン-アクリロニトリルゴムの弾性ポリマーを含み、エチレン^性不飽和モノマーがトリメチロールプロパントリアクリレート

11

シドとのエチレンオキシド末端コポリマー、トルエンジイソシアネートおよび2-ヒドロキシエチルアクリレートの約1:2:2の反応体モル比における反応生成物を一部光硬化して得られる反応生成物からなる上記(4)に記載の多重層物品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、(1)弾性ポリマー、エチレン^性不飽和モノマーおよび光重合開始剤からなる感光性印刷層、(2)一部光硬化したものであつて、光反応開始剤を含むビニル末端プレポリマーから作られた弾力性のある裏打層、および(3)隨意要素としての支持層で構成される多重層式印刷版面に関する。多重層構造はフレキソ印刷を行なうのに有用である。

この分野における先行技術には、次のようなものがある。

米国特許第3,024,180号明細書には、1,3-ブタジエン誘導体とアクリル系モノマーと光反応開始剤とから製造した単一層の軟質感光性ポリマーの版面が開示されている。

米国特許第3,674,486号明細書には、スチ

特開昭56-94352(4)

であり、化学線照射によつて活性化可能な反応開始剤がベンゾフェノンであり、そして弾力性のある裏打層が、ベンゾフェノンまたは2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを光反応開始剤として用いて行なう、MDI末端ポリエステルポリオールと2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応生成物の一部光硬化によつて得られる反応生成物からなる上記(4)に記載の多重層物品。

(4) 弾力性のある裏打層が、ベンゾフェノンまたは2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを光反応開始剤として用いて行なう、比重が0.962であり、粘度が27℃において

200,000 cPであるビニル末端ブタジエン-アクリロニトリルオリゴマーの一部光硬化によつて得られる反応生成物からなる上記(4)に記載の多重層物品。

(4) 弾力性のある裏打層が、化学線照射によつて活性化可能な量の2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンまたはベンゾフェノンの存在下において、エチレンオキシドとプロピレンオキ

12

レンとポリブタジエンまたはポリイソブレンとのブロックコポリマーから製造した単一層の軟質感光性ポリマーの版面が開示されている。

また、米国特許第3,948,665、同第4,162,919号および英国特許1,454,191号各明細書には、感光層に特定組成物、裏打層または中間層に非感光ウレタンまたは他の型のエラストマーを含む多重層構造が開示されている。

フレキソ印刷は、例えば紙、プラスチックフィルムおよび金属箔のごとき可撓性の物質、または段ボールのごとき不平整表面を有する物質に印刷する方法である。近年感光ポリマーによる印刷版面が工業面においてますます採用されるようになったが、その理由は、高温高圧下にゴムを型に入れて加硫して作る、従来技術による成型ゴム版面に比較して、迅速かつ廉価に製造できるためである。

例えば米国特許第3,024,180号または同第3,674,486号各明細書に記載の感光性ポリマーのフレキソ版面は、大部分エラストマー性のバインダー、エチレン^性不飽和モノマーおよび光

13

-408-

14

反応開始剤を含んでいる。これらのシステムは、すべてネガの透明画面を通して紫外線にさらすという同一手法で加工される。透明画面の透明部分に相当する露光部分において付加重合が選択的に起こり、一方透明画面の不透明部分に相当する非露光部分においては、重合が実質上起こらない。溶剤中でブラッシングして版面を現像するとレリーフ画像 (relief image) が生じる。このシステムでは、露光しない非重合部分が溶剤によつて溶解し、そして露光して重合した部分が溶解しないように工夫される。

残念ながら、これらの感光性ポリマーのフレキシ印刷用版面は、すべての印刷用に理想的であるとはいえない。なぜならば、露光部分が高度に架橋して、現像液に不溶性となることを保証するためには、大量のエチレン状不飽和多官能液体モノマーを配合物に加える必要があるからである。高水準量のモノマーにより、非露光状態の版面が可塑化され、常温流れ (cold flow) をおこし、厚さが変わるようになる。露光状態にあつては、高

15

その印刷の要求事項を満たすようにする必要がある。このことは、米国特許第3,948,665号、同第4,162,919号および英国特許

第1,454,191号各明細書に記載の多重層システムでは達成不能である。なぜならば、これらの明細書に記載のものには、完全に硬化した非重合性^性の中間層または裏打層が使用されているからである。本明細書に開示するものは、

(1) 弾性ポリマー、エチレン状に不飽和のモノマーおよび光反応開始剤からなる感光性の印刷層、

(2) 約500から約10,000までの分子量を有するビニル末端プレポリマーと光反応開始剤とから作られた一部硬化した弾力性のある裏打層、および

(3) 随意要素の支持体、で構成される多重層式印刷版面構造体である。

本発明は、米国特許第3,948,665号、同第4,162,919号および英国特許第1,454,191号各明細書に記載の多重層式印刷システムの利点をすべて有し、そのうえ、本発明に

17

特開昭56-94352(5)

水準量のモノマーによつて版面が非常に硬くなり、ある種の印刷材料、例えば段ボールの非均一表面に適合しがたくなる。

米国特許第3,948,665号および同

第4,162,919号ならびに英国特許

第1,454,191号各明細書には、光架橋性の印刷層と、非光架橋性の中間層(または裏打層)と、支持体(または安定化層)とを含む多重層式フレキシ印刷版面が記載されている。この中間(または裏打)層は、印刷層よりも硬度が低く、不整表面の材料に対する版面の適合性を良好にしている。

しかしながら、実際問題として、印刷業者は種々の材料に印刷することを要求され、そして最高の印刷品質を達成するに最適な裏打層の硬度は、多くの要素、例えば印刷速度、印刷圧力および被印刷材料の表面の平滑性によつて変わる。柔い裏打材よりも硬い裏打材の方が、高速印刷の間に生じる剪断力に起因する版面の変形傾向を低下させるので、印刷品質がしばしば良好になる。このような理由で、印刷業者は裏打層の硬度を調節して、

16

よれば、印刷業者が簡単な背面露光 (back exposure) を行なうことによつて裏打層の硬度を調節でき、最適な印刷性能が得られる。

本発明による裏打層には、未反応の液体成分が含まれないので、裏打層を柔軟にすることができ、しかも先行技術に関して述べた単一層の感光性ポリマーの版面に通常付随して起こる常温流れが避けられる。

本発明の光重合性の印刷層は、少くとも40重量%の弾性ポリマーと、少くとも5重量%の光付加重合性のポリ不飽和のアクリルまたはメタクリル酸エステルと、少量すなわち全組成物に対して0.1~10重量%の化学光線^線で活性化可能な付加重合開始剤とからなる。

本発明に有用な弾性ポリマーは、特に1,3-ブタジエンから誘導されるものであつて、炭化水素およびハロ炭化水素置換ブタジエンならびに1,3-ブタジエンとステレン、ジビニル、ベンゼンのごときアリール系オレフィン、またはアクリル酸、アルカクリル酸、もしくはハロアクリル

-409-

18

酸、または対応するエステルもしくはニトリルとのコポリマーを含む。スチレン/ブタジエンまたはスチレン/イソプレンのブロックコポリマーならびに塩素化ポリエチレン系の弾性ポリマーも有用である。適当な1, 3-ブタジエンならびに炭化水素およびヘロ炭化水素置換1, 3-ブタジエンモノマーには、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-イソプロピル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエンおよび2-フルオロ-1, 3-ブタジエンが含まれ、その場合ブタジエン成分は40~100重量%の量でコポリマー中に含まれる。さらに、クロロスルホン化したポリエチレン、ポリプロピレンオキシド、エビハロヒドリンまたはエチレンプロピレンコポリマーおよびターポリマーも使用できる。

本発明に用いるに適する光重合性でエチレン状不飽和の架橋剤には、ポリオールの不飽和エステル、特に α -メチレンカルボン酸とのエステル、

19

リメチロールプロパントリアクリレート、分子量が200~4000のポリエチレングリコールのビスアクリレートおよびメタクリレート；不飽和アミド、特に α -メチレンカルボン酸のアミド、そして特に α 、 ω -ジアミンおよび酸素遮断(oxygen-interrupted) ω -ジアミンとのアミド、例えばメチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、エチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ジエチレントリアミントリス-メタクリルアミド、1, 2-ジ(α -メタクリルアミドプロポキシ)エタン、 β -メタクリルアミドエチルメタクリレート、N-(β -ヒドロキシエチル)-2-(メタクリルアミド)エチルアクリレートおよびN, N-ビス(β -メタクリルオキシエチル)-アクリルアミド；ビニルエステル、例えばジビニルスクシネート、ジビニルアジペート、ジビニルフタレート、ジビニルテレフタレート、ジビニルベンゼン-1, 3-ジスルホネート、ジビニルブタン-1, 4-ジスルホネートおよび不飽和アル

21

例えばエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、マンニトールポリアクリレート、ソルビトールポリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-プロパンジオールジメタクリレート、1, 2, 5-ブタントリオールトリメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、1, 4-ベンゼンジオールジメタクリレート、イソソルビデンジアクリレート、ペンタエリトリトールジ-、トリ-およびテトラメタクリレート、ジペンタエリトリトールポリアクリレート、ペンタエリトリトールジ-、トリ-およびテトラアクリレート、1, 3-プロパンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、ト

20

デヒド、例えばソルブアルデヒド(ヘキサジオール)が含まれる。これらの好ましい付加重合性架橋剤のなかで特にすぐれた部類に属するのは、 α -メチレンカルボン酸および置換カルボン酸と、ポリオール、およびヒドロキシ基とアミノ基との間の分子鎖が単に炭素または酸素遮断炭素であるポリアミンとのエステルおよびアミドである。

有用な付加重合および(または)架橋反応開始剤は、化学光線によつて活性化可能な、185℃以下では熱的に不活性な物質である。これらには、芳香族のケトン、例えばベンゾフェノンおよび置換ベンゾフェノン、置換または非置換多核キノンが含まれ、これらのキノン類は、共役の炭素6員環における環の内側(intracyclic)の炭素原子に結合した2個の環の内側のカルボニル基を有し、これらのカルボニル基を含む環に融合している芳香族の炭素環を少くとも1個有する化合物である。適当なこの種の反応開始剤には、9, 10-アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、

22

2 - tert - プチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1, 4 - ナフトキノン、9, 10 - フェナントレンキノン、1, 2 - ベンズアントラキノン、2, 3 - ベンズアントラキノン、2 - メチル - 1, 4 - ナフトキノン、2, 3 - ジクロロナフトキノン、1, 4 - ジメチルアントラキノン、2, 3 - ジメチルアントラキノン、2 - フェニルアントラキノン、2, 3 - ジフェニルアントラキノン、アントラキノンのナトリウム塩、 α - スルホン酸、3 - クロロ - 2 - メチルアントラキノン、レチンキノン、7, 8, 9, 10 - テトラヒドロナフタセンキノンおよび1, 2, 3, 4 - テトラヒドロベンズ(a)アントラセン - 7, 12 - ジオンが含まれる。やはり有用である他の光反応開始剤は、米国特許第2,760,863号明細書に記載されており、それらには、隣位(vicinal)のケトアルドニル化合物、例えばジアセチル、ベンジル(benzil)等；ケトアルドニルアルコール、例えばベンゾイン、ピペロイン等、アジロインエーテル、例えばベンゾインメチルおよびエチルエー

23

でき、または最初に適当なホイールまたはベルトの上に流延し、それをはぎ取ってから裏打層の表面に貼りつけることもできる。固体ミックスは、裏打層の上に直接押出しもしくはカレンダー成形し、または自立シート(self-supporting sheet)として成形した後、裏打層の表面に貼りつけることができる。例えば、光重合性組成物の溶液および分散液は、塩素化炭化水素、例えばクロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレンおよびクロロトルエン；ケトン、例えばメチル^{エチル}ケトン、ジエチルケトンおよびメチルイソプチルケトン；有機エステル、例えばエチルアセテートならびにこれら溶剤の混合物のごとき溶剤を用いて調製することができる。一方、固体ミックスは、ミル、またはパンパリーのごとき密閉式ミキサーを用いて成分の混合を行なつて調製できる。

裏打層用に好ましいプレポリマーは、ウレタン型のものであつて、ヒドロキシル基を2個または3個有するポリエーテルまたはポリエステルポリオールをジイソシアネートおよびヒドロキシル

25

テル等、一炭化水素置換芳香族アジロイン、例えばメチルベンゾイン、アリルベンゾインおよびフェニルベンゾインならびに2, 2 - ジアルコキシ - 2 - フェニルアセトフェノンが含まれる。

好ましい原料としては、光重合性の層は、(1)重量で約60%から約95%までのニトリルゴム、(2)重量で約40%から約5%までのトリメチロールプロパントリアクリレートおよび(または)トリメチロールプロパントリメタクリレート、および(3)重量で約0.5%から約4.0%までのベンゾフェノンからなる。

感光組成物の混合は臨界的要素ではなく、本発明の必須構成要件でもない。しかし、付加重合開始剤を弾性ポリマーに添合する前にジ -、トリ -、またはテトラ - 不飽和のアクリルまたはメタクリル酸と組合わせることにより、最適の均質性が得られることを見出した。得られる重合可能組成物は、溶液もしくは分散液の形または固体ミックスの形となり得る。溶液または分散液は、一部光硬化した裏打層の上に直接流延(cast)することが

24

キルアクリレートまたはメタクリレートと反応させて製造する。裏打層に用い得る第二の部類に属するプレポリマーは、ビニル基を端末に有するブタジエン - アクリロニトリルまたは商品名 Hycar で市販されているビニル末端ブタジエンプレポリマーである。

ウレタン型のプレポリマーの場合、好適なエーテル主幹ポリオールは、アルキレン基の炭素数が2~4であり、ポリオールが1分子当り2~3個のヒドロキシル基を含むポリオキシアルキレンポリオールである。例としては、ポリオキシエチレンジオールもしくはトリオール、ポリオキシプロピレンジオールもしくはトリオール、末端ヒドロキシル基を2~3個有する、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとのランダムもしくはブロックポリマー、またはポリオキシブチレンジオールもしくはトリオールがあげられる。

好適なポリエステルポリオールは、脂肪族部分に4~12個の炭素原子を含む飽和二塩基酸、例えばこはく酸、アジピン酸およびドデカンジカル

26

ボン酸と炭素数2～10の脂肪族ジオールまたはその混合物、例えばエチレングリコールおよび（または）ブチレングリコールとを組合することにより製造できる。

エーテルポリオール、エステルポリオールのいずれにおいても、ポリオールセグメントの平均分子量は500～10,000、そして好ましくは1,000～5,000であつてよい。

ウレタン型の裏打層製造に用いるジイソシアネートは、芳香族、脂肪族または環脂肪族のものでよい。これらの例には、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、ピフェニレンジイソシアネート、4,4'-メチレン-ビス(フェニルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネートおよび1,4-シクロヘキシレンジイソシアネートがある。2種またはそれ以上のジイソシアネートを同時に用い

てもよい。

プレポリマーへの末端ビニル基導入は、ヒドロキシアクリレートエステル、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-ブromo-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、4-ヒドロキシ- α -ブチルアクリレートまたはメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジブチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、テトラエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、数平均分子量が約200～1,200であるポリオキシエチレンジオールのモノアクリレートまたはモノメタクリレートおよび数平均分子量が約200～1,500のポリオキシブチレンジオールのモノメタクリレートを用いて

行なう。

ウレタンプレポリマーを製造する場合、光硬化ゴム製品を柔軟にする目的で、少量のヒドロキシアクリレートをほぼ等モル量の単官能価アルコールで置換できる。好ましいアルコールは脂肪族型であつて1～20個の炭素原子を含むものである。

各種の反応性成分をビニル末端プレポリマーと混合することにより、得られる光硬化ゴムの性状を変えることができる。単官能価のビニル化合物を、ウレタンの重量の50%までの量で添加して一部硬化ゴムの粘度を下げ、あるいはまた物理的もしくは化学的性状を変えることができる。好適な単官能価ビニル化合物の例には、アルキル基の炭素数が20までであるアルキルアクリレートおよびメタクリレート、例えばエチルヘキシルアクリレートおよびメタクリレート、エトキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、フェノキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、テトラヒドロキシフルフリルアクリレートおよびメタクリレート、ベンジルアクリレートおよびメタク

リレート、 α -イソブチメチルアクリルアミド、 α -ビニル-2-ピロリドン、スチレンならびにメチルスチレンがある。

これらの変性用成分が反応性を有するものであり、従つてそれらを實質的に非移行性(don-migratory)かつ非可塑性にするため、一部光硬化を行なう過程中にエラストマー性裏打層のマトリックス中に添合することが理解される。

一部硬化した裏打層の物理的または化学的性状をさらに変えることは、ビニル末端プレポリマーに連鎖移動剤、例えば一官能価、二官能価および四官能価のメルカプト化合物を混合することによつて行ない得る。メルカプト化合物は、全配合物、重量の0.01～10%の水準で添加できる。好適なメルカプト化合物の例には、チオグリコール酸、2,2-ジメルカプトジエチルエーテル、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、ペンタエリトリールテトラチオグリコレート、エチレンビス(3-ペンタエリトリール)テトラチオグリコレート、エチレンビス(3-メルカプトブ

ロピオネート)およびトリ-メチロールプロパントリ-3-メルカプトプロピカネートがある。高沸点チオールは、不快臭が少ないので好ましい。チオールの好ましい用量は0.2~5%である。

裏打層配合物の必須成分は光反応開始剤である。印刷層に好適であるとさきに記載した光反応開始剤が、裏打層の場合にも好適に用いられる。支持体(または安定化層)は、ポリエステルまたはナイロンのような耐久性と可撓性とを有する任意のフィルムでよい。支持体は、裏打層の下側または裏打層と印刷層との中間に配置できる。

光硬化性の裏打層は、オープン中またはホットプレートの上で、ビニル末端プレポリマーを約70℃に加熱して調製できる。光反応開始剤と変性用成分、例えば単官能価ビニル化合物および単官能価または多官能価チオールとはその後で加えて、すべての原料が充分混合するまで攪拌する。混合物を手早く脱気してから、ドクターブレードを用いて5 mil厚のポリエステルフィルム上に塗布するか、または熱プレポリマー混合物を直接型

に流し込む。組成物を紫外線露光装置中にて露光することにより、約30~90のショアーA硬度にプレポリマーを硬化する。露光時間は、所望の硬度、組成物の厚さ、光反応開始剤の型および使用水準、および紫外線の光源の強度によつて変わる。

以下例をあげて、本発明の多重層式印刷版面の製造法についての説明をさらに詳しく記載する。

例 1

本例においては、市販のイソシアネート末端ウレタンのプレポリマーから製した裏打層を用いる多重層プレートの製造について説明する。裏打層を作るには、ビブラタン(Vibrathane) 6001と呼ばれるイソシアネートを末端基とするウレタンプレポリマーを、適当な反応容器中で80℃に加熱する。ビブラタン6001は、Uniroyal Chemical Co. 製であつて、約1250のアミン当量を有するMDI末端ポリエステルプレポリマーである。このプレポリマーに対し、2-ヒドロキシエチルアクリレート8.85部、1-オクタノール

31

0.6部およびトリエチレンジアミン0.04部を加え、混合物を空气中80℃で1時間攪拌する。光反応開始剤の2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1.7部を次に攪拌下に15分で添加する。ドクターブレードを用い、0.020"のパス2回で材料を5 mil厚のポリエステルフィルム上に塗布する。各パスの後、一連の低圧水銀UV光源を有する露光装置上プレポリマー裏打層に対する照射を行なつて、裏打層を一部硬化して約40のショアーA硬度を有するものを得る。

レリーフまたは印刷層を作るには、29.5%のアクリロニトリルを含むブタジエン-アクリロニトリルゴム100部、トリメチロールプロパントリアクリレート20部およびベンゾフェノン1.5部を、トルエン250部とメチルエチルケトン90部とに攪拌しながら溶解してセメントを調製する。ドクターブレードを用いてこのセメントを、0.005"厚のレリーフで被覆したポリエステルフィルム上に塗布したが、パス1回当たり0.002"の厚さに塗つて合計乾燥厚みが0.035"になる

32

ようにした。この被覆物を約1日130°Fのオープン中に置いて残留溶剤の除去を行なう。

前記の裏打層をトルエン中に浸漬して接着性を良好にしてから、次に室温で前記のレリーフ(または印刷)層に積層する。複合構造物を室温に数日保つた後、UV露光装置上で14分間平版ネガを通して露光させる。次に過クロロエチレン溶剤を用いるブラシ現像装置(brush-out unit)内で版面の現像を15分を行なつた後、強制空気オープンにて160°Fで20分乾燥する。0.005"のポリエステル支持体、0.032"の裏打層および0.030"の感光ポリマー層で構成される完成多重層式印刷版面は、良好な画質(image quality)を有し、レリーフの深さは0.030"であつた。

例 2

本例においては、ビニル末端ニトリルプレポリマーを基剤とする裏打層の製造について説明する。約60gのHycar VTBN 300×14を70℃に熱し、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1.2gを加えて溶解するまで攪拌する。

33

-413-

34

液状混合物を手早く脱気してから、0.005"厚のポリエステルフィルムで内張りした4×5×0.25"の型の中へ注入する。この材料をUV露光装置上で露光処理してショアー硬度約50のものを得る。

この裏打層を、例1に記載したように印刷層に積層した。得られた多重層式印刷版面をUV露光装置上で14分露光し、過クロロエチレン溶剤を含むブラシ現像装置内で15分現像した。乾燥した版面は良好な画質を有し、レリーフの深さは約0.030"であつた。付加的背面露光を施すことによつて、裏打層の硬度を約90のショアーA硬度に高めることができた。

注：使用したHycarポリマーは、アクリロニトリル16.5%を含み、比重が0.962であつて、粘度が27℃において200,000cpである、B. F. Goodrich Co.製のビニル末端ブタジエン-アクリロニトリルオリゴマーである。

例 3

本例においては、ポリエーテルポリオール製の裏打層を用いた多重層式印刷版面の製造について

35

ル上に被覆する。それぞれのパスの後、材料に露光処理を施してショアーA硬度35のものを得る。

この裏打層に、例1の記載にならつてレリーフ層を施す。前面露光(face exposure)および現像処理の後、多重層版面は優秀な画質と良好な曲げ強度とを有し、レリーフの深さは約0.030"であつた。裏打層の硬度については、付加的な背面露光を施すことにより、ショアーA硬度が60をこすようにさらに調節することができた。

例 4

分子量が3000のエチレン-プロピレンアジペートポリオール(エチレン/プロピレン比が70/30のもの)200部、トルエンジイソシアネート23部、2-ヒドロキシエチルアクリレート15.5部、1-オクタノール0.3部および2,2-ジメチルオキシ-2-フェニルアセトフェノン3.6部を用いた以外は、例3に記載の方法によりビニル末端プレポリマーを調製した。

レリーフ層を例1と同様に積層処理したが、本例においては、ビブタン6001の50%トル

37

説明する。

平均分子量が約2000であり、末端にエチレンオキシド基を有する、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマー約205部を反応フラスコに加える。このポリエーテルポリオールを約100℃に加熱し、そして約1時間脱気する。この材料を約75℃に冷却してから、トルエンジイソシアネート34.8部を加える。窒素下80℃に2時間反応を維持する。次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート23.2部を、ジブチル錫ジラウレート触媒0.005部および1-オクタノール0.3部と共に加える。空気中で攪拌しながら、80℃に2時間反応を維持する。

混合物を概ね室温に冷却してから、その40部をN-ビニル-2-ピロリドン10部、トリメチルプロパントリ-3-メルカプトプロピオネート1.25部および2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.75部と混合する。この混合物を手早く脱気してから、0.020"のドクターブレードを用いた2回のパスで0.005"ポリエステル

36

エン溶液の薄い塗膜を、ペンキ刷毛を使って裏打層に塗布して、層の間の接着性を良好にした。加工された版面は良好な画質を有し、レリーフの深さは約0.020"であつた。付加的な背面露光処理により、裏打層の硬度を80以上に上げることができた。

代理人 浅 村 皓

外 4 名

手 続 補 正 書

昭和56年3月26日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和55年特許願第184950号

2. 発明の名称

多重層式印刷版面

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所
氏名
(名称)

ユニロイヤル、インコーポレーテッド

4. 代理人

住所

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビルディング331
電話 (211) 3651 (代表)

氏名

(6669) 浅村 浩



5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄
発明の詳細な説明の欄

56.3.26

8. 補正の内容

別紙のとおり

「α-メチルスチレン」に夫々訂正する。

- (9) 同、30頁、11行の「二官能価」を「二官能価、三官能価」に訂正する。

特開昭56-94352(11)

- (1) 特許請求の範囲の欄を別紙の如く訂正する。
(2) 明細書、18頁、末行の「アルカクリル酸、もしくはハロアクリル」を「アルファ-アルカクリル酸、もしくはアルファ-ハロアクリル」に訂正する。
(3) 同、20頁、9行の「1, 2, 5-」を「1, 2, 4-」に訂正する。
(4) 同、23頁、18行の「ケトアルドニルアルコール」を「アルファ-ケトアルドニルアルコール」に訂正する。
(5) 同、24頁、1行の「一炭化水素」を「アルファ-炭化水素」に訂正する。
(6) 同頁、2行を「ばアルファ-メチルベンジン、アルファ-トリルベンジンおよびアルファ-フ」に訂正する。
(7) 同、30頁、1行の「α-イソブチメチルアクリルアミド」を「N-イソブチルメタクリルアミド」に訂正する。
(8) 同頁、2行の「α-ビニル-」を「N-ビニル-」に、3行の「メチルスチレン」を「アル

1

2. 特許請求の範囲

- (1) (A) 弾性ポリマー、付加重合性のエチレン性不飽和モノマー少くとも5種、および化学線照射によつて活性化可能な光反応開始剤0.1~10重量%の混合物からなる第一の層と、(B) 化学線照射によつて活性化可能な光反応開始剤の存在下におけるビニル末端プレポリマーの一部光硬化によつて得られる反応生成物からなる第二の弾力性裏打層とを含むことを特徴とする、加工してフレキシブル印刷版面を形成するに適する多重層物品。
(2) 弾性ポリマーが、ポリブタジエン、炭化水素置換ポリブタジエン、ハロ炭化水素置換ポリブタジエン、ブタジエンとアクリロニトリルとのコポリマー、スチレンとブタジエンとアクリロニトリルとのブロックコポリマー、スチレンとイソプレンとのコポリマー、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンおよび天然ゴムからなる群から選ばれる上記(1)に記載の多重層物品。
(3) エチレン性不飽和モノマーが、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメ

タクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートまたはそれらの混合物からなる群から選ばれる上記(1)に記載の多重層物品。

(4) 化学線照射によつて活性化可能な光反応開始剤が、ベンゾフェノン、ベンゾインの $C_1 \sim C_5$ アルキルエーテル、ベンジル、ベンジルの $C_1 \sim C_5$ アルキルモノケタールおよび2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンからなる群から選ばれる上記(1)に記載の多重層物品。

(5) 弾性ポリマーが、ポリブタジエン、炭化水素置換ポリブタジエン、ハロ炭化水素置換ポリブタジエン、ブタジエンとアクリロニトリルの^とコポリマー、スチレンとイソプレンとのブロックコポリマー、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポ

リエチレン、および天然ゴムからなる群から選ばれ；エチレン性不飽和モノマーが5〜40重量%の範囲で含まれ、かつ、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートまたはそれらの混合物からなる群から選ばれ；そして化学線照射によつて活性化可能な光反応開始剤が0.5〜4重量%の量で含まれ、かつ、ベンゾフェノン、ベンゾインの $C_1 \sim C_5$ アルキルエーテル、ベンジル、ベンジルの $C_1 \sim C_5$ アルキルモノケタールおよび2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンからなる群から選ばれる上記(1)に記載の多重層物品。

(6) 一部光硬化したプレポリマーが30〜90のショアーA硬度を有し、かつ、(a)少なくとも2個のヒドロキシル基を有するポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールとジイソシアネー

2

トおよびヒドロキシルアルキルアクリレートエステルまたはヒドロキシルアルキルメタクリレートエステルとの反応生成物からなる群から選ばれるか、または(b)ブタジエンとアクリロニトリルとのビニル末端コポリマーである上記(1)に記載の多重層物品。

(7) ポリエーテルポリオールが、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシエチレントリオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシブチレンジオール、ポリオキシブチレントリオール、末端ヒドロキシ基少なくとも2個を有する、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとのランダムまたはブロックコポリマーからなる群から選ばれる上記(6)に記載の多重層物品。

(8) ポリエステルポリオールが、脂肪族部分に4〜12個の炭素原子を含む飽和二塩基酸と脂肪族ジオールまたはその混合物との反応生成物である上記(6)に記載の多重層物品。

(9) ポリオールセグメントの平均分子量が、約

3

500と10,000との間である上記(6)に記載の多重層物品。

(10) ジイソシアネートが、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、ピフェニレンジイソシアネート、4,4'-メチレン-ビス(フェニルイソシアネート)(MDI)、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネートおよび1,4-シクロヘキシレンジイソシアネートまたはそれらの混合物からなる群から選ばれる上記(6)に記載の多重層物品。

(11) ヒドロキシルアルキルアクリレートまたはメタクリレートエステルが、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-ブromo-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレー

ト、4-ヒドロキシ-n-ブチルアクリレートまたはメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジブチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、テトラエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、数平均分子量が約200~1,200のポリオキシエチレンジオールモノアクリレートまたはモノメタクリレートおよび数平均分子量が約200~1,500のポリオキシブチレンジオールモノメタクリレートからなる群から選ばれる上記(6)に記載の多重層物品。

02 プレポリマーを、エチルヘキシルアクリレートおよびメタクリレート、エトキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、フェノキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、テトラヒドロキシフルフリルアクリレートおよびメタクリレート、ベンジルアクリレートおよびメタクリレート、 α -イソブチルメチルアクリルアミド、N-ビ

ニル-2-ピロリドン、スチレンおよびアルファ-メチルスチレンからなる群から選ばれる変性量の単官能価ビニル化合物とブレンドする上記(6)に記載の多重層物品。

03 プレポリマーを、チオグリコール酸、2,2-ジメルカプトジエチルエーテル、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、ペンタエリトリールテトラチオグリコレート、エチレンビス(3-ペンタエリトリール)テトラチオグリコレート、エチレンビス(3-メルカプトプロピオネート)およびトリメチロールプロパントリ-3-メルカプトプロピオネートからなる群から選ばれる変性量の単官能価、二官能価、三官能価および四官能価のメルカプト化合物とブレンドする上記(6)に記載の多重層物品。

04 一部光硬化したプレポリマーが30~90のシヨア- α 硬度を有し、かつ、(a)少なくとも2個のヒドロキシル基を有するポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールとジイソシアネートおよびヒドロキシアルキルアクリレートエステ

ルまたはヒドロキシアルキルメタクリレートエステルとの反応生成物からなる群から選ばれるか、または(b)ブタジエンとアクリロニトリルとのビニル末端コポリマーである上記(5)に記載の多重層物品。

05 ポリエーテルポリオールが、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシエチレントリオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシブチレンジオール、ポリオキシブチレントリオール、少なくとも2個の末端ヒドロキシル基を有する、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとのランダムまたはブロックコポリマーからなる群から選ばれる上記(4)に記載の多重層物品。

06 ポリエステルポリオールが、脂肪族部分に4~12個の炭素原子を有する飽和二塩基酸と脂肪族ジオールまたはその混合物との反応生成物である上記(4)に記載の多重層物品。

07 ポリオールセグメントの平均分子量が約500と10,000との間である上記(4)に記載の多重層

物品。

08 ジイソシアネートが、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネートおよび1,4-シクロヘキシレンジイソシアネートまたはそれらの混合物からなる群から選ばれる上記(4)に記載の多重層物品。

09 ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートエステルが、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-ブromo-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、4-ヒドロキシ-n-ブチルアクリレートま

たはメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ジブチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、テトラエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、数平均分子量が約200～1,200のポリオキシエチレンジオールのモノアクリレートまたはモノメタクリレートおよび数平均分子量が約200～1,500のポリオキシブチレンジオールのモノメタクリレートからなる群から選ばれる上記④に記載の多重層物品。

②① プレポリマーを、エチルヘキシルアクリレートおよびメタクリレート、エトキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、フェノキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、テトラヒドロキシフルフリルアクリレートおよびメタクリレート、ベンジルアクリレートおよびメタクリレート、 α -イソブチルメチルアクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、スチレンおよび-メチル

スチレンからなる群から選ばれる変性量の単官能価ビニル化合物とブレンドする上記④に記載の多重層物品。

②② プレポリマーを、チオグリコール酸、2,2-ジメルカプトジエチルエーテル、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、ペンタエリトリールテトラチオグリコレート、エチレンビス(3-ペンタエリトリール)テトラチオグリコレート、エチレンビス(3-メルカプトプロピオネート)およびトリメチロールプロパントリ-3-メルカプトプロピオネートからなる群から選ばれる変性量の単官能価、二官能価、三官能価および四官能価^②メルカプト化合物とブレンドする上記④に記載の多重層物品。

②③ 可視性の支持体物質からなる第三の層を含む上記④に記載の多重層物品。

②④ 第一の層がブタジエン-アクリロニトリルゴムの弾性ポリマーを含み、エチレン性不飽和モノマーがトリメチロールプロパントリアクリレートであり、化学線照射によつて活性化可能な反応開

始剤がベンゾフェノンであり、そして弾力性のある裏打層が、ベンゾフェノンまたは2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを光反応開始剤として用いて行なり、MDI末端ポリエステルポリオールと2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応生成物の一部光硬化によつて得られる反応生成物からなる上記④に記載の多重層物品。

②⑤ 弾力性のある裏打層が、ベンゾフェノンまたは2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを光反応開始剤として用いて行なり、比重が0.962であり、粘度が27℃において200,000cpであるビニル末端ブタジエン-アクリロニトリルオリゴマーの一部光硬化によつて得られる反応生成物からなる上記④に記載の多重層物品。

②⑥ 弾力性のある裏打層が、化学線照射によつて活性化可能な量の2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンまたはベンゾフェノンの存在下において、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのエチレンオキシド末端コポリマー、トルエンジイソシアネートおよび2-ヒドロキシエチ

ルアクリレートの約1:2:2の反応体モル比における反応生成物を一部光硬化して得られる反応生成物からなる上記④に記載の多重層物品。